

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258580

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/06	P B T			
A 6 1 K 7/02		P		
B 3 2 B 19/00				
C 0 9 K 9/00		D		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-78088

(22)出願日 平成6年(1994)3月23日

(71)出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72)発明者 生田 幸枝

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 鈴木 福二

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74)代理人 弁理士 岩橋 祐司

(54)【発明の名称】 ホトクロミック性複合体、その製造方法及び皮膚外用剤

(57)【要約】

【構成】 薄板状基材の表面に被覆された二酸化チタン層と、を備えたこと複合体において、前記二酸化チタン層は、該二酸化チタンと共に焼成することにより金属酸化物となりえるチタン以外の金属の一種または二種以上の金属酸化物を含み、前記二酸化チタンが銅対陰極ステップ角度0.008°、時定数1秒の回折条件で面を測定し、Sherrerの式から定数Kを0.9としたときの結晶子の大きさが8.8nm~20.8nmであり、高いホトクロミック性を有することを特徴とするホトクロミック性複合体。

【効果】 使用性及び透明感を害することなく、優れたホトクロミック性を発揮することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄板状基材と、前記薄板状基材の表面に被覆された二酸化チタン層と、を備えた複合体において、

前記二酸化チタン層は、該二酸化チタンと共に焼成することにより金属酸化物となり得るチタン以外の金属の一種または二種以上の金属酸化物を含み、

焼成後の前記二酸化チタンが銅対陰極ステップ角度 0.008° 、時定数1秒の回折条件で面を測定し、Sherrerの式から定数Kを0.9としたときの結晶子の大きさが $8.8\text{nm} \sim 20.8\text{nm}$ であり、

前記二酸化チタンは下記定義によるホトクロミック性を有することを特徴とするホトクロミック性複合体。

ホトクロミック性の定義

サンプルを室温・暗所に約10時間放置したものをLab表色系で測色し、色Lab₁とする。

このサンプルに紫外線強度が $2\text{mW}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を30分間照射し、暗色化したときの色Lab₂を同様に測定する。

この照射サンプルを室温で暗所に24時間放置したときの色Lab₃を同様に測定する。

そして、Lab₂とLab₁との色差 ΔE をAとし、Lab₃とLab₁との色差 ΔE をBとし、各 ΔE をそれぞれ下記数1で算出した場合、

$$8 \leq A$$

$$B \leq 5.5$$

である。

【数1】

$$\Delta E = \{ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \}^{1/2}$$

【請求項2】 薄板状基材の表面をチタン以外の金属を含む酸化物で被覆し、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成することの特徴とする請求項1記載のホトクロミック性複合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の複合体を10重量%以上含むことを特徴とする皮膚外用剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はホトクロミック性複合体、その製造方法及び皮膚外用剤、特に体質顔料として好適な複合体にホトクロミック性を付与する機構に関する。

【0002】

【従来の技術】ある物質に光を照射すると色が変わり、照射を止めるとふたたび元の色に戻る性質をホトクロミック性、或いはホトトロピー性といい、例えばホトクロミック性物質を含む調光ガラス等に利用されている。また、ホトクロミック性を利用し、光の強度により色の見えかたが変わってしまう現象を調整し、常に一定の色の見えかたとする演色性調整組成物及びこれを用いた化粧料も開発され(WO89/12084)、ホトクロミック

性の利用もより広範なものとなってきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来のホトクロミック性物質は、いずれも比較的光の隠蔽力が高く、このため化粧料等に少量配合された場合には問題がないが、大量に配合した場合には、皮膚に塗布したときに透明感が欠如し、しかも延展性に欠け使用感が悪くなる傾向が指摘されている。一方、例えば前記WO89/12084によれば、ホトクロミック性二酸化チタンを雲母等に被覆する方法が開示されており、この場合には隠蔽力等を調整することが可能であるが、反面ホトクロミック性、特に変色後に光の照射を停止した場合の復元率が低下してしまう等の課題があることが明かされた。

【0004】本発明は前記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、ホトクロミック性に優れ、しかも隠蔽力が強すぎないホトクロミック性複合体及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明者らが鋭意検討を行なった結果、薄板状基材の表面に二酸化チタンを被覆し、その焼成を行なうにあたり、二酸化チタンの結晶子の大きさを特定範囲に制御することにより、使用性、透明感に優れ、しかも優れたホトクロミック性を呈する複合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本出願の請求項1記載のホトクロミック性複合体は、薄板状基材と、前記薄板状基材の表面に被覆された二酸化チタン層と、を備える。そして、前記二酸化チタン層は、該二酸化チタンと共に焼成することにより金属酸化物となり得るチタン以外の金属の一種または二種以上の金属酸化物を含み、焼成後の前記二酸化チタンが銅対陰極ステップ角度 0.008° 、時定数1秒の回折条件で面を測定し、Sherrerの式から定数Kを0.9としたときの結晶子の大きさが $8.8\text{nm} \sim 20.8\text{nm}$ であり、前記二酸化チタンは下記定義によるホトクロミック性を有することを特徴とする。

【0006】ホトクロミック性の定義

サンプルを室温・暗所に約10時間放置したものをLab表色系で測色し、色Lab₁とする。

このサンプルに紫外線強度が $2\text{mW}/\text{cm}^2$ となるように紫外線を30分間照射し、暗色化したときの色Lab₂を同様に測定する。

この照射サンプルを室温で暗所に24時間放置したときの色Lab₃を同様に測定する。

そして、Lab₂とLab₁との色差 ΔE をAとし、Lab₃とLab₁との色差 ΔE をBとし、各 ΔE をそれぞれ下記数2で算出した場合、

$$8 \leq A$$

$$B \leq 5.5$$

である。

【0007】

【数2】

$$\Delta E = \{ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \}^{1/2}$$

また、請求項2記載の製造方法は、薄板状基材の表面をチタン以外の金属を含む酸化チタンで被覆し、500～700℃で焼成することを特徴とする。また、請求項3記載の皮膚外用剤は、前記ホトクロミック性複合体を10重量%以上含むことを特徴とする。

【0008】以下、本発明の構成を更に詳細に説明する。本発明で用いられる酸化チタンとしては、二酸化チタン、低次酸化チタン等が挙げられ、これらは混合物でもよく、またアナターゼ型、ルチル型或いはアモルファス型のいずれも用い得るが、特にホトクロミック性を高めるためにはアナターゼ型が好ましい。また、粒子の形状は不定型、板状、球状のいずれでもよい。平均粒径としては、0.005～10μm程度のものが一般的である。

【0009】また、薄板状基材としては、例えばタルク、カオリン、アルミナ、硫酸バリウム、白雲母、金雲母、合成雲母、絹雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、黒鉛などの薄板状鉱物が好ましいが、このうち白雲母と絹雲母が原料の入手のしやすさ、或いは透明感の付与等の点で特に好ましい。薄板状基材に対する酸化チタンの被覆量は、薄板状基材の表面積にもよるが、通常、複合体に対し二酸化チタン量として10～50%程度が好ましい。あまりに二酸化チタン量が多すぎると、隠蔽力が高くなりすぎ透明感が欠如する場合がある。また、二酸化チタン量が少なすぎると、ホトクロミック性が十分に発揮されなくなる場合がある。

【0010】また、本発明において、酸化チタンにホトクロミック性を付与するために用いられる金属としては、鉄、クロム、銅、ニッケル、マンガン、コバルト、モリブデン等があり、金属粉自体、或いはその硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等の塩、酸化物、水和物等がある。ここで、特に金属鉄粉、鉄化合物が人体に対する安全性、及びホトクロミック性の付与に対して好適である。そして、本発明では金属鉄粉、鉄化合物の一種又は二種を用いることができ、鉄化合物としては硫酸鉄、塩化鉄、硝酸鉄、酢酸鉄等の鉄塩、酸化鉄、水酸化鉄等が挙げられる。

【0011】ホトクロミック性を有する酸化チタンを製造する場合の、ホトクロミック性を付与するために用いる金属の配合量としては0.05～5.0重量%が好適である。金属配合量が少なすぎる場合には、ホトクロミック性の発現が十分でなく、多すぎる場合には着色するため好ましくない。また、本発明にかかるホトクロミック性複合体を製造するにあたっては、薄板状基材を例えば硫酸チタニル水溶液と塩化第二鉄水溶液及び尿素水溶液の混合水溶液に添加し、80℃～沸点程度に加熱しつ

つ攪拌して雲母表面に含水二酸化チタンと水酸化鉄とを被覆した後、汙過、水洗、乾燥し、鉄含有二酸化チタン被覆複合体を形成する。そして、この複合体を500～700℃で焼成することが好ましい。

【0012】この際、焼成温度が500℃未満であっても或いは700℃を越えてもホトクロミック性の発現に悪影響を与える。本発明におけるホトクロミック性複合体をさらに、シリコン処理、界面活性剤処理、表面アルコキシル化、金属石鹸処理、脂肪酸処理、フッ素樹脂処理、ワックス処理などの表面処理、あるいはこれらの二種以上を用いた複合処理を行なったものを用いても良い。表面処理により分散性が向上した場合にはホトクロミック性をより向上させることが出来る。

【0013】なお、本発明に係るホトクロミック性複合体を例えば化粧料に用いた場合には、通常化粧料などの組成物に用いられる他の成分を必要に応じて適宜配合することが出来る。例えば、タルク、カオリン、白雲母、金雲母、合成雲母、絹雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪ソウ土、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、シリカ、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ゼオライト、窒化硼素、セラミックパウダーなどの無機粉末、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、4フッ化エチレンパウダー、微結晶セルロースなどの有機粉体、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オゾケライト、セレシン、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、セチルー2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、2-オクチルドデシルミリステート、2-オクチルドデシルガムエステル、ネオペンチルグリコール2-エチルヘキサノエート、イソオクチル酸トリグリセライド、2-オクチルドデシルオレート、イソプロピルミリステート、イソステアリン酸トリグリセライド、ヤシ油脂肪酸トリグリセライド、オリーブ油、アボガド油、ミツロウ、ミリスチルミリステート、ミンク油、ラノリン、ジメチルポリシロキサンなどの各種炭化水素、油脂類、エステル類、高級アルコール、ロウ類、シリコーン油、シリコーン樹脂などの油分、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤、保湿剤、香料、水、アルコール、増粘剤などを配合することが出来る。

【0014】なお、本発明にかかる複合体を皮膚外用剤に配合する場合には、その外用剤全量に対し10重量%以上、特に30重量%以上とすることで、使用性、透明感及びホトクロミック性が良好に発揮される。また、本発明に係るホトクロミック性複合体を例えば化粧料に用いた場合には、その化粧料の形態は粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、軟膏状、液状、乳液状、ク

リーム状などであることが出来る。

【0015】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。

【0016】ホトクロミック性の測定

粉体2gをニトロセルロースラッカー8gに均一にディスペーで分散させ、アート紙上に76 μ mのアプリーターにより塗膜を形成させる。この塗膜を乾燥させ、ホトクロミック性を測定するサンプルとして用いる。光の照射条件としては、東芝社製FL20S・BLBランプと、東芝社製FL20S・Eランプを11cmの間隔でそれぞれ1灯ずつ固定し、紫外線強度積算計（東レテクノ社製SUV-T型）でサンプルに照射される紫外線強度が2mW/cm²になるように、距離調整を行なう。そして、サンプルを室温・暗所に約10時間放置したものを分光測定機（ミノルタCM-1000）で測定する。このサンプルに上記紫外線を30分間照射し、暗色化したときの色と同様に測定する。この照射サンプルを室温で暗所に24時間放置したときの色と同様に測定する。

【0017】そして、との色差 ΔE をA（変色度）、との色差 ΔE をB（復元度）としたとき、本発明において「ホトクロミック性を有する」とは、 $8 \leq A$

$B \leq 5.5$

であることを意味する。なお、色差は前記数2に基づき算出する。

【0018】結晶子径の測定

雲母上の金属酸化物含有チタンは、該雲母上に被覆された状態で焼成されることにより、雲母上に二酸化チタンの結晶子を形成する。この結晶子の径は焼成状態と密接に関係しており、さらに焼成状態は前記ホトクロミック性と密接に関係している。したがって、雲母上の二酸化チタンの結晶子径を測定することで、焼成状態の特定及びホトクロミック性の評価を行なうことができる。本発明においては、この結晶子の径を測定するため、Scherr

erの式を用いている。すなわち、結晶子が微細化すると、デバイ環がブロードとなる。そこで、ディフラクトメータで回折線を測定した場合、そのプロファイルの広がり、結晶子の大きさが均一であるとすれば、下記Scherrerの式により示される。

【0019】

$$【数3】 D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cos \theta)$$

ここで、

D：結晶子の大きさ（Å）

λ ：測定X線波長（Å）

β ：結晶子の大きさによる回折線の広がり（ラジアン）

θ ：回折線のブラッグ角

K：定数

なお、このKは最大ピーク値に対し、1/2の高さとなる位置におけるX線波長幅を用いれば、0.9となる。そこで、本発明ではKとして0.9を用い、各試料となる二酸化チタン被覆粉体の結晶子の大きさを測定し、該二酸化チタン被覆粉体における二酸化チタンの結晶子径を算出した。

【0020】

焼成温度、結晶子径とホトクロミック性の関係

白雲母40kgに2モル濃度の硫酸チタニル水溶液2501を加える。更に上水1001にFeCl₃を1.35Kg溶解した溶液と、上水2001に尿素91.35Kgを溶解した溶液と、上水2501を加えて、十分に攪拌しながら加熱した。沸騰後4時間熟成し、放冷後、汙過、水洗し、150℃で12時間乾燥して酸化鉄含有二酸化チタン被覆白雲母60kgを得た。生成した酸化鉄含有二酸化チタン被覆白雲母を角型の甲鉢に各々1kgずつ充填し、400～1000℃で2時間焼成し、放冷後、生成粉末のホトクロミック性を測定した。前述のようにして測定されたホトクロミック性を下記表1及び図1、2にまた、焼成温度と結晶子径の関係を図3に示す。

【0021】

【表1】

焼成温度（℃）	A	B	結晶子径
400	6.67	1.21	8.42
450	7.87	0.81	8.13
500	8.16	1.22	8.78
550	10.30	3.11	9.45
600	13.33	5.08	11.79
700	9.64	2.79	15.74
800	6.74	1.64	20.82
900	7.76	0.59	
1000	4.53	0.11	

【0022】表1より明らかなように、結晶子径は焼成温度と密接な関係を有していることが理解される。そして、特に優れたホトクロミック性が500～700℃での焼成で得られ、この際の結晶子径は8.8～20.8nmである。また、図2には500℃で焼成した複合体に光を照射して変色させた後、暗所においた場合の色の復元率の経時変化が示されており、本発明にかかるホトクロミック性複合体は約20分で50%迄復元しているこ

- (1) ホトクロミック性複合体
(2) ポリジメチルシロキサン
(3) パルミチン酸2-エチルヘキシル

【0024】透明感の評価は、混合粉体1gにニトロンクリヤー（武蔵塗料社製）15gを加え、ディスパーで分散させ、アスピレーターで脱気後、白と黒の隠蔽率試験紙に101μmのアプリケーターで塗布し塗膜乾燥後、ミノルタCM-1000で測色し、白地上の色調と黒地上の色調との色差(ΔE)を求め、このΔEが大きいほど透明感があると判定した。

【0025】使用性の評価は、動摩擦係数を測定して行なった。動摩擦係数の測定は、粉体摩擦試験機を作成して行なった。水平に設置した鋼板上に両面粘着テープを

とが理解される。

【0023】透明感、使用性と酸化鉄含有二酸化チタン被覆量の関係前記同様にして5μの雲母に対し、各種量の二酸化鉄含有二酸化チタンを被覆し600℃で2時間焼成した複合体の透明感、使用性及びホトクロミック(PC)性の評価を行なった。なお、試験には次の(1)～(3)の成分を混合して、粉体としての評価を行なった。

90.0

5.0

5.0

張り付け、その上に試料粉体を充分にのせる。アルミニウム製のアタッチメント上に荷重(5～150g/cm²)をかけて、アタッチメントを左右に毎秒10mmの速度で移動させたときのズリ応力をストレインゲージを用いて測定した。この時の荷重とズリ応力の関係から動摩擦係数を求めた。なお、PC性の測定は、前述した方法に準じた。結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

被覆量(%)	5	10	15	20	30	40	50	60
透明感	35.1	33.5	32.0	28.5	26.0	23.0	20.0	17.8
	○	○	○	○	○	○	○	△
使用性	0.42	0.43	0.45	0.48	0.51	0.54	0.56	0.58
	○	○	○	○	○	○	○	△
PC性(A)	1.0	2.5	3.6	5.2	8.1	10.6	13.3	13.5

上記表2より明らかなように、二酸化チタンの被覆量が30%未満であると、変色度が小さく、ホトクロミック性(PC性)が充分に発揮されない場合がある。また、50%を越えて被覆されると、透明感に欠け、しかも延展性が低下する傾向にある。

【0027】組成物中の複合体の配合量

- (1) ホトクロミック性複合体
(2) セリサイト
(3) ポリジメチルシロキサン
(4) パルミチン酸2-エチルヘキシル

また、比較例として前記複合体と同量のホトクロミック性二酸化チタンを配合した例について評価した。結果を表3に示す。

前記同様にして5μの雲母に対し、40%量の酸化鉄含有二酸化チタンを被覆し、ホトクロミック性を付与した後、その複合体を所定量配合した組成物(パウダーファンデーション)の透明感、使用性の評価を行なった。なお、試験には次の(1)～(4)の成分を混合し、ファンデーションを作成した上で、評価した。

X

90-X

5.0

5.0

【0028】

【表3】

配合量(X%)	複合体			二酸化チタン		
	透明感	使用性	PC性	透明感	使用性	PC性
10	○	○	×	○	○	○
20	○	○	○	○	○	○

30	○	○	○	△	△	○
40	○	○	○	△	△	○
50	○	○	○	×	×	○
60	○	○	○	×	×	○
70	○	○	○	×	×	○
80	○	○	○	×	×	○
90	○	○	○	×	×	○

【0029】以上の結果、ホトクロミック性二酸化チタンを皮膚外用剤として用いる場合には、その使用性に影響を与えない範囲は30%程度までであるが、複合体とした場合には30%以上でも良好な透明感、使用性を維持しつつホトクロミック性を発揮させることが可能とな

る。以下、本発明にかかる皮膚外用剤の好適な配合例を示す。なお、いずれも優れた透明感、使用性を維持しつつ、良好なホトクロミック性を発揮させることができる。

【0030】

実施例1 パウダーファンデーション

(1) ホトクロミック性複合体	40.0
(2) タルク	10.0
(3) セリサイト	29.5
(4) 球状ナイロンパウダー	8.0
(5) ポリジメチルシロキサン	5.0
(6) パルミチン酸2-エチルヘキシル	5.0
(7) セスキオレイン酸ソルビタン	1.5
(8) 防腐剤	0.9
(9) 香料	0.1

(製法)

(1)～(6)をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して(7)～(9)を加熱溶解混合したものを添加混合した後、バルベライザー(細川ミクロン)で粉

砕し、これを中皿に成型しパウダーファンデーションを得た。

【0031】

実施例2 両用ファンデーション

(1) ホトクロミック性複合体	31.0%
(2) シリコーン処理マイカ	36.25%
(3) シリコーン処理タルク	20.0%
(4) トリメチロールプロパントリイソステアレート	5.0%
(5) スクワラン	3.0%
(6) ビースワックス	2.0%
(7) ソルビタントリオレエート	1.0%
(8) 防腐剤	0.5%
(9) ビタミンE	0.05%
(10) ブチルメトキシベンゾイルメタン	1.0%
(11) 香料	0.2%

(製法)

(1)～(3)を混合し、これに(4)～(11)を加熱溶解したものを混合し、粉碎した。これを中皿に成型

し、両用ファンデーションを得た。

【0032】

実施例3 コンパクト状乳化ファンデーション

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	10.0%
(2) ジメチルポリシロキサン(6cs)	5.0%
(3) ホホバオイル	1.0%
(4) パラフィンワックス	6.0%
(5) マイクロクリスタリンワックス	4.0%
(6) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン	3.0%
(7) 疎水化処理ホトクロミック性複合体	36.0%

(8) 疎水化処理酸化鉄顔料	4.0%
(9) イオン交換水	10.0%
(10) グリセリン	8.0%
(11) 1, 3ブチレングリコール	2.0%
(12) 防腐剤	適量
(13) 香料	適量

(製法)

(1)～(6)および(13)を80℃に加熱後、(7)、(8)を加え分散する。次にあらかじめ80℃に加熱した(9)～(12)の混合物を添加し乳化分散する。その後、流動性のある状態で中皿に充填し、室温まで冷却してコンパクト状容器に装着し、目的のコンパクト状乳化ファンデーションを得た。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明にかかるホトクロミック性複合体によれば、板状基材状に金属を含む

二酸化チタンを焼成し特定結晶子の大きさとして被覆したので、使用性及び透明感を害することなく、優れたホトクロミック性を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるホトクロミック性複合体の変色度の説明図である。

【図2】本発明にかかるホトクロミック性複合体の復元度の説明図である。

【図3】本発明における焼成温度と結晶子径の関係を示した説明図である。

【図1】

【図2】

【図3】

